

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-141402

(43)Date of publication of application : 30.05.1990

(51)Int.Cl. C01B 3/38
B01J 23/74
B01J 35/02

(21)Application number : 63-293488 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 22.11.1988 (72)Inventor : MORIGA TAKUYA
FUJITA HIROSHI

(54) METHOD FOR REFORMING METHANOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the rate of heat transfer and to increase the reforming reaction rate for methanol, etc., by depositing an Ni-contg. metal on an Al-contg. metallic member to form a catalyst on the surface, and supplying methanol, etc., onto the catalyst on the surface.

CONSTITUTION: The Ni-contg. metal is deposited on the metallic member, into which Al is incorporated to increase the heat conductivity, to form a catalyst on the surface. Methanol or a mixture of methanol and water is supplied to the catalytic surface, and a hydrogen-contg. gas is produced from the mixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-141402

⑬ Int. Cl.⁵C 01 B 3/38
B 01 J 23/74
35/02

識別記号

3 2 1 Z
C

庁内整理番号

8518-4G
8017-4G
6939-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)5月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 メタノールの改質方法

⑯ 特 願 昭63-293488

⑰ 出 願 昭63(1988)11月22日

⑱ 発 明 者 森 賀 卓 也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑲ 発 明 者 藤 田 浩 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

メタノールの改質方法

2. 特許請求の範囲

メタノール又はメタノールと水の混合物から水素含有ガスを製造する方法において、アルミニウムを含有する金属部材にニッケルを含有する金属を担持させて表面を触媒化し、該触媒化した表面に接するようにメタノール又はメタノールと水の混合物を供給することを特徴とするメタノールの改質方法。

3. 発明の詳細な説明

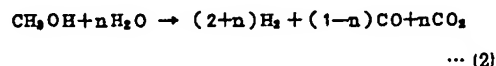
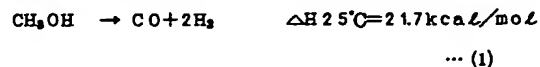
(産業上の利用分野)

本発明はメタノールの改質方法に関し、特にメタノール又はメタノールと水の混合物から水素含有ガスに改質する方法に関する。

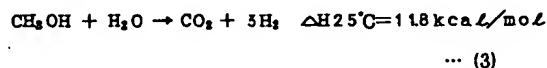
(従来の技術)

現在発電用ボイラ、内燃機関などに用いられる液体燃料や気体燃料及び還元ガス製造用には原油及びそれから精製された石油類が使用され

ているが、最近の原油価格の高騰のため燃料の多様化が指向されて、原油以外の化石燃料から合成され得るメタノールが注目されている。またメタノールはナフサよりはるかに低温で水素含有ガスに分解されるので、メタノール分解反応、水蒸気改質反応の熱源として廃熱の利用が可能であるという優位性をもっている。メタノール分解反応は次の(1)、(2)式のとおりである。

ここで $0 < n < 1$

メタノール水蒸気改質反応は次の(3)式のとおりである。



上記反応で生成したガスは反応の吸熱量(ΔH)相当分だけ生成ガスの発熱量が増加するという利点とさらにこの生成ガスは高オクタン価で高

(1)

(2)

出力設計の内燃機関に適用すると圧縮比をあげて熱効率を改善することや、メタノール燃焼時のアルデヒド類などの排出もなく、クリーン燃焼が可能などの利点があり自動車用さらには発電用無公害燃料としての利用が可能である。

さらに上記反応(1)~(3)により生成したガスが水素を分離し、この水素を燃料電池発電用燃料として、また石油精製、化学工業における各種有機化合物の水素化反応などの水素源として利用できるし、また反応(1)、(2)より生成したガスから一酸化炭素を分離し一酸化炭素源として利用できる。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来、エンジン、ガスタービンなどの排ガスの顕熱を熱源として利用し、メタノール又はメタノールと水の混合物を原料として分解又は水蒸気改質反応を行なわせる場合、排ガス温度は周知のごとく、200℃から700℃程度まで変化するため幅広い温度範囲にわたって内燃機関に搭載できる程度の少量の触媒で改質でき、

(3)

炉内に触媒を充填し、原料のメタノール蒸気又はメタノールと水の混合蒸気は触媒との接触反応により水素含有ガスに改質される。この改質反応は大きな吸熱反応であり、必要な反応熱はシエル側の熱媒から供給されるが伝熱速度があまり大きくないため触媒層内の温度が反応熱により低くなり、反応速度を大きくすることが難しいという問題がある。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者らは反応器の伝熱速度を大きくすることを目的としてメタノール改質反応器として触媒を担持させた伝熱管を用いることにより、伝熱機能および触媒機能の双方を同時に合せもたせうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はメタノール又はメタノールと水の混合物から水素含有ガスを製造する方法において、アルミニウムを含有する金属部材にニッケルを含有する金属を担持させて表面を触媒化し、該触媒化した表面に接するようにメ

(5)

かつ例えば上記の700℃程度の高温度下におかれていても、改質性能を劣化しない改質方法並びに安定した触媒が必要である。

従来のメタノールを改質する触媒としては、アルミナ(以下 Al_2O_3 と記す)などの担体に白金などの白金族元素又は銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの卑金属元素及びその酸化物などを担持した触媒が提案されているが、これらの触媒は低温活性に乏しい、熱的劣化を起こしやすいなど現在のところ多くの問題点を残している。

又、上述した金属担持法による触媒調製法とは別に沈殿法による調製法があり、この方法で調製される触媒の代表例としては、亜鉛、クロム、さらには銅を含有してなるメタノールの合成用の触媒がある。このメタノール合成用の触媒も一般にメタノールを水素と一酸化炭素を含むガスに改質する反応に有効なことは知られているが熱的劣化を起こしやすい。

また、反応器としては、シェル・アンド・チューブ型の熱交換器型式となっており、チュー

(4)

ブ内にメタノール又はメタノールと水の混合物を供給することを特徴とするメタノールの改質方法である。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明でいう水素含有ガスとは水素を50%以上、一酸化炭素を35%以下、二酸化炭素を25%以下含有するガスである。

また本発明でいうアルミニウムを含有する金属とはアルミニウム成分を99.00%以上含む金属又は表面をアルミニウムで表面処理した金属であり、即ちJIS A1080PからA1200Pやアルミナイズド鋼が利用できる。

そして、また本発明でいうニッケルを含有する金属とはニッケルを50%以上含む金属であり、ニッケル以外の成分としては銅又は亜鉛を含有する金属である。

次に、ニッケルを含有する金属を担持させる方法であるが、好適にはメッキ法が利用できる。メッキの方法としては、電解法又は化学的還元による無電解メッキ法があるが、メタノール改

(6)

質用反応管であるアルミニウムを含有する金属にニッケルを含有する金属を担持させるには後者の方法が好適であり、通常ニッケルの無電解メッキ法として実施されているようなニッケル-リンやニッケル-ホウ素メッキ、イオン化傾向を利用してメッキする化学メッキ等が利用できる。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。
〔実施例 1〕

予め脱脂、洗浄した $5 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ のアルミニウム板 (A 1050 P) を、 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の 1 N 塩酸溶液中に約 10 分間浸漬して酸洗し、水洗したのち、塩化ニッケル溶液中で無電解メッキによりニッケルを担持させ次いで水洗のち水酸化ナトリウム溶液中に浸漬してアルカリ処理したのち水洗乾燥させ、触媒 1 を調製した。

この触媒を石英ガラス製の反応器に充填して第 1 表に示す条件で触媒の活性評価を行った。その結果を第 2 表に示す。

(7)

〔実施例 2〕

予め脱脂、洗浄した $5 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ のアルミナイズド鋼を使用したこと、また塩化ニッケル水溶液の代わりに塩化ニッケル水溶液と硝酸銅水溶液の混合水溶液を使用し無電解メッキによりニッケル及び銅 (Ni と Cu の原子比 = 70 : 30) を担持した点以外は、実施例 1 と同様に処理した触媒を調製し、実施例 1 と同様に活性評価を行った。その条件を第 3 表に、また結果を第 4 表に示す。

第 3 表

触媒表面積	90 cm^2
反応圧力	9 kg/cm^2
反応温度 $[\text{C}]$	$350, 450$
反応器供給原料	メタノール 10 cc/h 水 10 cc/h

(9)

第 2 表から明らかなように、水素と一酸化炭素がほぼ理論量得られ、選択性がよいことがわかる。

第 1 表

触媒外表面積	90 cm^2
反応圧力	大気圧
反応温度 $[\text{C}]$	$450, 550$
反応器供給原料	メタノール 10 cc/h

第 2 表

反応温度 $[\text{C}]$	450	550
メタノール反応率 [%]	92	98
改質ガス組成 (mol%)	H_2	66
	CO	32
	CH_4	1
	CO_2	1
		64
		31
		3
		2

②以下改質ガス組成は H_2O , CH_3OH を除外した組成で表す

(8)

第 4 表

反応温度 $[\text{C}]$	350	450
メタノール転化率 [%]	85	97
改質ガス組成 (mol%)	H_2	74
	CO	3
	CH_4	0
	CO_2	23
		73
		7
		0
		20

〔発明の効果〕

伝熱機能及び触媒機能の双方を同時に合せもつた触媒を使用する本発明によつて合目的なメタノール改質反応を行わせることができる。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一
代理人 安 西 篤 夫
代理人 平 石 利 子

(10)